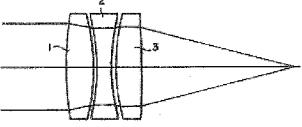


**Achromatic lens for ultraviolet rays**

Patent number:	DE4008383	Also published as:
Publication date:	1990-09-20	US5028967 (A1)
Inventor:	YAMADA NOBU SUKE (JP); TSUKUMA KOJI (JP); FUJI TETSUO (JP); SEGAWA HIDEAKI (JP); KONDO SHINICHI (JP); HONDA KEISHI (JP)	
Applicant:	TOSOH CORP. (JP)	
Classification:		
International:	C03C3/06; C03C3/076; C03C3/089; G02B1/00; G02B13/14; C03C3/06; C03C3/076; G02B1/00; G02B13/14; (IPC1-7): C03C3/06; C03C3/089; C03C4/00; G02B1/00; G02B9/02; G02F9/00	
European:	C03C3/06; C03C3/076; C03C3/089; G02B1/00; G02B13/14B	
Application number:	DE19904008383 (9009315)	
Priority number(s):	JP19890062173 19890316; JP19890069278 19890323	

Abstract not available for DE4008383  
Abstract of corresponding document: US5028967

An achromatic lens for ultraviolet rays constituted by (A) high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more, or fluorine-containing, high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more, and (B) silica glass containing germanium dioxide or silica glass containing germanium dioxide and boron oxide.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

United States Patent [19]  
Yamada et al. [45] Date of Patent: Jul. 2, 1991

[54] ACHROMATIC LENS FOR ULTRAVIOLET RAYS

[75] Inventors: Nobusuke Yamada, Machida; Koji Tsukuma, Atsugi; Tetsuo Fujii, Yamato; Hideaki Segawa; Shinichi Kondo, both of Yokohama; Keishi Hotta, Zama, all of Japan

[73] Assignee: Tosob Corporation, Shinanoyo, Japan

[21] Appl. No.: 494,393

[22] Filed: Mar. 16, 1990

[30] Foreign Application Priority Data

Mar. 16, 1989 [JP] Japan 1-62173  
Mar. 23, 1989 [JP] Japan 1-69278

[51] Int. Cl.: G02B 9/14  
[52] U.S. Cl.: 350/1.2; 350/475;  
372/101

[58] Field of Search: 350/1.1, 1.4, 1.7, 474,  
475; 372/57, 101

[11] Patent Number: 5,028,967  
[45] Date of Patent: Jul. 2, 1991

[56] References Cited  
U.S. PATENT DOCUMENTS

3,517,979	6/1970	Lowenthal	350/1.2
4,050,778	9/1977	Pletschman	350/1.2
4,461,546	7/1984	Muffoloito et al.	350/1.3
4,494,819	1/1985	Lidwell	350/1.1
4,871,219	10/1988	Cooper	350/1.4

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

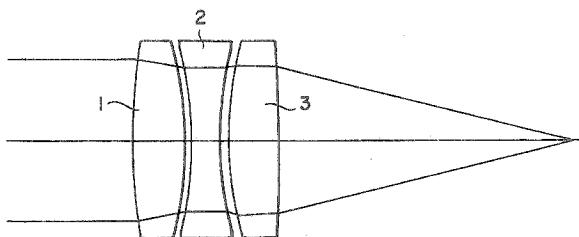
0458798	1/1973	U.S.S.R.	350/1.2
---------	--------	----------	---------

Primary Examiner—Rodney B. Bovernick  
Attorney, Agent, or Firm—Oblon, Spivak, McClelland,  
Maier & Neustadt

[57] ABSTRACT

An achromatic lens for ultraviolet rays constituted by (A) high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more, or fluorine-containing, high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more; and (B) silica glass containing germanium dioxide or silica glass containing germanium dioxide and boron oxide.

12 Claims, 1 Drawing Sheet



⑨ BUNDESREPUBLIK ⑨ Offenlegungsschrift  
DEUTSCHLAND ⑨ DE 4008383 A1



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ Aktenzeichen: P 40 08 383,7  
⑪ Anmeldetag: 15. 3. 90  
⑫ Offenlegungstag: 20. 9. 90

⑬ Int. Cl. 5:  
G 02 B 1/00  
G 03 F 9/00  
G 02 B 9/02  
C 03 C 3/06  
C 03 C 4/00  
C 03 C 3/089

DE 4008383 A1

⑩ Unionspriorität: ⑩ ⑩ ⑩

16.03.89 JP 1-62173 23.03.89 JP 1-69278

⑪ Anmelder:

Tosoh Corp., Shinnyo, Yamaguchi, JP

⑫ Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Hermann, S., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Schmidt, J.,  
Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw., 8000  
München

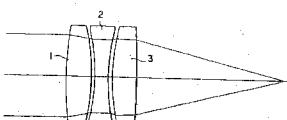
⑬ Erfinder:

Yamada, Nobusuke, Machida, Tokyo/Tokyo, JP;  
Tsukuma, Koji, Atsugi, Kanagawa, JP; Fujii, Tetsuo,  
Yamato, Kanagawa, JP; Segawa, Hisafumi, Kondo,  
Shinichi, Yokohama, Kanagawa, JP; Hontai, Keishi,  
Zama, Kanagawa, JP

⑭ Achromat für Ultravioletstrahlen

Achromatische Linse für Ultravioletstrahlen, bestehend  
aus (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von  $\geq$   
99,99% oder (B) entsprechendem hochreinem Quarzglas mit  
einer Reinheit von  $\geq$  99,99% und (B) Quarzglas, das Germani-  
und/oder Antimon enthalt oder Quarzglas, das Germaniumdioxid und  
Boroxid enthält.

F I G. I



DE 4008383 A1

DE 40 08 383 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine optische achromatische Linse bzw. Linsensystem auch Achromat genannt. Die Erfindung betrifft insbesondere eine optische achromatische Linse, die verwendbar ist für Verkleinerungsprojektions-Ausrichteinrichtungen (Aligner, Stepper) bei der Ultraviolett-Lithographie usw. z. B. für Verkleinerungsprojektions-Ausrichteinrichtungen (Aligner, Stepper), die Excimerlaser auf der Basis von XeCl, KrFy und ähnlichen einsetzen.

Bisher wurden Ausrichteinrichtungen mit Ultrahochspannungs-Quecksilberlampen als Lichtquellen für die Photolithographie bei der Herstellung von Halbleitern eingesetzt. Seit jedoch Halbleiterbausteine (LSI) einen sehr hohen Integrationsgrad erreicht haben, sind die g-Linie (436 nm) und i-Linie (365 nm) der Ultrahochspannungs-Quecksilberlampe, die in herkömmlichen Ausrichteinrichtungen verwendet werden, für die Auflösung nicht mehr ausreichend.

Zum Erhöhen der Auflösung wurden Entwicklungen gemacht, bei denen für Ausrichteinrichtungen Excimerlaser mit kürzeren Wellenlängen wie denen der XeCl, KrF und ähnlichem als Lichtquellen verwendet werden. Jedoch muß zur Erzielung der gewünschten Auflösung in diesen Ausrichteinrichtungen die chromatische Aberration beseitigt werden. Derzeit werden zum Beseitigen der chromatischen Aberration in Excimerlasern zwei Verfahren eingesetzt.

Ein Verfahren besteht darin, die Halbwertsbreite von Laserstrahlen zu verringern, so daß die chromatische Aberration in den erlaubten Bereich eingeschränkt wird und ein anderes Verfahren besteht darin, eine achromatische Linse oder Achromat in einem optischen System zu verwenden zum Korrigieren der chromatischen Aberration.

Bei dem ersten Verfahren, bei dem die chromatische Aberration unterdrückt wird auf einen erlaubten Bereich durch Verringerung der Halbwertsbreite von Laserstrahlen, werden Elemente wie Etalons und Prismen und Verfahren wie Injektionssynchronisation (injection locking) und ähnliches eingesetzt zum Reduzieren der Halbwertsbreite von Laserstrahlen auf 0,005 bis 0,005 nm. Jedoch birgt die Verringerung der Halbwertsbreite von Laserstrahlen verschiedene Probleme. Zum Beispiel muß zum Kompensieren der Verringerung der Laserausgangsleistung infolge der Elementenverluste die Leistung des Lasers erhöht werden. Und zu diesem Zweck muß die Vorrichtung zum Erzeugen des Laserstrahls vergrößert werden. Außerdem treten leichter Sprengelmuster auf und es ist schwierig, eine große Projektionsfläche bereitzustellen.

Andererseits sind bei dem zweiten Verfahren, bei dem achromatische Linsen in einem optischen System zum Korrigieren der chromatischen Aberration verwendet werden, die für die wirksame Durchlässigkeit von Excimerstrahlen geeigneten Materialien begrenzt. Die achromatische Linse besteht aus zwei Arten von optischen Materialien mit verschiedenen Dispersionsen. Es ist eine Kombination aus einem hochreinen Quarzglas (Silicaglas) und einem Calciumfluorid-Einkristall (Fluorite) vorgeschlagen worden. Es ist auch vorgeschlagen worden eine achromatische Linse bestehend aus einer Kombination einer Linse, die aus synthetischem Quarzglas besteht, das Oxide von Übergangselementen, wie Titan, Eisen und ähnlichem und Oxide von Seltenerelementen wie Lanthan, Cerium, Europium und ähnlichem enthält, und einer Linse, die aus synthetischem Quarzglas hergestellt ist, das keine Zusätze enthält, wodurch der Unterschied in der Dispersionsleistung zwischen beiden bereitgestellt wird zum Beseitigen der chromatischen Aberration (japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 63-6 512).

Jedoch ist die Verwendung von Fluorit anstelle von Glas als optisches Material für Linsen mit verschiedenen Problemen verbunden. Erstens hat das Fluorit eine geringe Härte und ist damit anfällig für Kratzer. Außerdem handelt es sich um Einkristall, der eine Spaltbarkeit hat, wodurch es schwierig ist, eine glatte Linsenoberfläche zu erhalten. So ist es nicht einfach, optisches Läppen auf dem Fluorit vorzunehmen. Zusätzlich ist der Fluorit in Wasser etwas loslich, so daß seine Haltbarkeit gering ist. Darüber hinaus ist seine mechanische Festigkeit unzureichend. Wegen dieser Probleme kann Fluorit nicht in große Linsen mit einem Durchmesser von 100 mm oder mehr geformt werden.

Aus diesen Gründen sind Excimerlaser-Ausrichteinrichtungen mit optischen Systemen, die durch achromatische Linsen gebildet werden, nicht zum praktischen Einsatz gekommen.

Andererseits führen die Zusätze, die in Linsen, die aus Quarzglas mit Oxiden von Übergangselementen und Seltenerelementen hergestellt sind, zur Ultraviolettabsorption, was zu einer Verringerung der Durchlässigkeit und zur Erzeugung von Fluoreszenz führt. Folglich sind diese Zusätze nicht geeignet für achromatische Linsen für Ultraviolettrstrahlen und sollten stattdessen entfernt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte achromatische Linse für Ultraviolettrstrahlen bereitzustellen, bei der die obengenannten Probleme nicht auftreten.

Diese Aufgabe wird gelöst mit den Merkmalen der Patentansprüche.

Die vorliegende Erfindung ist das Ergebnis intensiver Forschung, und geht von dem Grundgedanken aus, die Mengen an Germaniumdioxid und/oder Boroxid, die dem Quarzglas zugesetzt werden, genau einzustellen. Dies hat insbesondere den Vorteil, daß der Brechungsindex und die Dispersion von Quarzglas beliebig veränderbar ist. Insbesondere treten bei der erfindungsgemäßen achromatischen Linse nicht die Probleme auf, wie sie von Fluoriten und Quarzglas mit Oxiden von Übergangselementen usw. bekannt sind. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung sind große sehr präzise achromatische Linsen herstellbar durch Kombinieren des Quarzglases, das entweder Germanium oder Germanium und Bor enthält, mit hochreinem Quarzglas.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird die achromatische Linse gebildet aus (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr, oder Fluor enthaltendes, hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr, und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung ist die achromatische Linse für Ultraviolettrstrahlen aus Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr und Fluor enthaltendes Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr.

des, hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr, und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält.

Die zuvor genannten achromatischen Linsen für Ultraviolettrstrahlen können Ultraviolettrstrahlen mit einer Wellenlänge von 300 nm oder weniger durchlassen, so daß sie in optischen Systemen von Excimerlaser-Verkleinerungsprojektions-Ausrüstungen (aligner, stepper) eingesetzt werden können.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Beispiels und der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Querschnittsansicht eines Beispiels für den Aufbau der erfundungsgemäßen achromatischen Linse.

Im allgemeinen werden zum Aufbau einer achromatischen Linse, Linsen, die aus zwei Arten von optischen Materialien mit verschiedenen Dispersionswerten hergestellt sind, zusammengesetzt.

Erfundungsgemäß wird hochreines Quarzglas oder Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas mit Quarzglas, das entweder Germaniumdioxid allein oder Germaniumdioxid mit Boroxid enthält, kombiniert.

Gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung setzt sich die achromatische Linse für Ultraviolettrstrahlen zusammen aus einer Linse, die aus Germanium enthaltendem Quarzglas hergestellt ist, und einer Linse, die aus hochreinem Quarzglas oder Fluor enthaltendem, hochreinem Quarzglas hergestellt ist.

Gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung setzt sich die achromatische Linse für Ultraviolettrstrahlen zusammen aus einer Linse, die aus Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält, hergestellt ist, und einer Linse, die aus hochreinem Quarzglas oder Fluor enthaltendem, hochreinem Quarzglas hergestellt ist.

Zuerst wird das hochreine Quarzglas oder Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas, das der ersten und zweiten Ausführungsform der Erfindung verwendet wird, nachstehend beschrieben.

Zur Erreichung des Ziels der vorliegenden Erfindung muß das hochreine Quarzglas eine Reinheit von 99,9% oder mehr haben und das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas sollte eine Reinheit von 99,9% oder mehr für  $\text{SiO}_2 + \text{F}$  aufweisen. Zur Vermeidung insbesondere von Ultraviolettaborption werden erfundungsgemäß Verunreinigungen wie Übergangselemente und Seltenerdelemente auf einige 100 ppm oder weniger reduziert, vorzugsweise einige 10 ppm oder weniger und besonders bevorzugt einige ppm oder weniger reduziert. Zum Beispiel sollte bei einer Verunreinigung durch Titan seine Konzentration 1 ppm oder weniger betragen.

Wenn das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas eingesetzt wird, sollte der Fluoranteil im Bezug auf den Brechungsindex möglichst hoch sein aber nur bis zu einer Höhe, die nicht die Durchlässigkeit von Quarzglas negativ beeinflußt. Der Fluoranteil beträgt daher vorzugsweise 2 bis 4 Mol-%.

Quarzpulver oder Silikatpulver, das Rohmaterial für hochreines Quarzglas und Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas verwendbar ist, ist nicht auf ein bestimmtes begrenzt. Es kann jedes beliebige Quarzpulver verwendet werden, z. B. Quarzpulver, das hergestellt wird aus Silikatgel, das durch ein Naßverfahren erhalten wird, Silikatpulver, das durch ein Dampfphasenverfahren hergestellt wird und ähnliches. Das Quarzpulver oder Silikatpulver kann amorph oder kristallin sein. Seine durchschnittliche Teilchengröße ist nicht auf einen bestimmten Bereich begrenzt, aber im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit und die einfache Handhabung, beträgt sie vorzugsweise 0,0 bis 250  $\mu\text{m}$  und insbesondere bevorzugt 1 bis 50  $\mu\text{m}$ . Wenn letztlich wasserfreies Quarzglas, das 1 ppm oder weniger OH-Gruppen enthält, hergestellt werden soll, wird besonders bevorzugt sehr feines Quarzpulver verwendet mit einer Teilchengröße von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Reinheit des Rohmaterialpulvers ist vorzugsweise größer als 99,9% und besonders bevorzugt größer als 99,99%.

Ein hochreiner Quarzglasblock ist herstellbar nach dem Dampfphasen-Bernoulli-Verfahren, bei dem  $\text{SiCl}_4$  mit Hilfe einer Sauerstoff-Wasserstoffflamme flammenhydrolysiert wird und verdichtet wird mit einem Heißpreßverfahren, einem isostatischen Heißpreßverfahren oder ähnlichem.

Die Bedingungen für das Heißpressen (HP) sind z. B. folgende: Ein Quarzglaspulververgütung wird eingebettet in Füllpulver, wie kristallinem Quarzpulver und bei einer Temperatur von  $\geq 1100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 1200–1650  $^\circ\text{C}$  und bei einem Druck von  $\geq 5 \text{ MPa}$ , vorzugsweise 10–100  $\text{MPa}$ , gepréßt. Schließlich kann als Atmosphäre beim Heißpressen ein Vakuum von weniger 1  $\text{Pa}$  oder ein Inertgas wie Argon, Helium oder ähnlichem vorhanden sein.

Die Bedingungen für das isostatische Heißpressen (HIP) sind z. B. folgende: Quarzpulver oder Silikatpulver wird in einer Quarzglaskapsel abgedichtet und die Kapsel wird in Füllpulver, das mit der Kapsel nicht reagiert, wie Graphitpulver, Bornitridpulver oder ähnliches eingebracht und dann in einer HIP-Vorrichtung eingebracht. Die HIP-Temperatur ist  $\geq 1100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 1200–2000  $^\circ\text{C}$  und der Druck ist  $\geq 5 \text{ MPa}$ , vorzugsweise 10–200  $\text{MPa}$ . Das Druckmediumgas ist ein Inertgas wie Argon.

Anstatt das Heißpressen (HP) und isostatische Heißpressen (HIP) alleine einzusetzen, können beide in Kombination eingesetzt werden. Im Fall einer Kombinationsbehandlung (HP/HIP), wird das Heißpressen bei  $\geq 1100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 1200–2000  $^\circ\text{C}$  und  $\geq 5 \text{ MPa}$ , vorzugsweise 10–100  $\text{MPa}$ , durchgeführt und dann der sich ergebende Quarzglasblock in eine HIP-Vorrichtung eingebracht und einer HIP-Behandlung bei  $\geq 1200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 1400–2000  $^\circ\text{C}$  und  $\geq 1 \text{ MPa}$ , vorzugsweise 10–200  $\text{MPa}$  unterzogen.

Das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas kann z. B. mit folgendem Verfahren hergestellt werden: Zuerst wird Siliciumalkoxide oder  $\text{SiCl}_4$  hydrolysiert zum Herstellen eines hochreinen Quarzglaspulvers, das dann aufgeschmolzen wird. Der sich ergebende Quarzglasgefüge wird z. B. in einem Quarzglasfassch eingesetzt und in einer Sauerstoffatmosphäre auf 800  $^\circ\text{C}$  erhitzt, zum Ausbrennen von organischen Materialien. Anschließend wird eine Behandlung zum Entfernen der OH-Gruppen durchgeführt in einer Gasgemischung, die Helium und 5 bis 30%  $\text{Cl}_2$  enthält. Es wird dann bei 1500  $^\circ\text{C}$  unter  $\text{SiF}_4$ -Gas oder in einer Gasgemischung aus  $\text{SiF}_4$  und Helium gesintert, so daß Fluor in das Quarzglas eintritt. Die Fluorkonzentration in dem Quarzglas kann eingestellt werden durch Steuern des Teildrucks von  $\text{SiF}_4$ .

Als nächstes wird das in der ersten Ausführungsform der Erfindung verwendete Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält, beschrieben.

Im allgemeinen wird durch Hinzufügen von Germaniumdioxid zu Quarzglas der Brechungsindex oder die

Dispersion erhöht. Wenn z. B. 13,5 Mol-% Germaniumdioxid dem Quarzglas zugesetzt wird, beträgt der Brechungsindex von Quarzglas für einen Lichtstrahl (Wellenlänge 248 nm) 1,5406, 2,1% größer als der ohne Germaniumdioxid.

Hierbei ist ein wichtiger Parameter für eine achromatische Linse für Ultraviolettestrahlung die sogenannte „Abbe-Zahl“. Die Abbe-Zahl wird im allgemeinen definiert als  $(n_{\text{d}} - n_{\text{c}})$  wo  $n_{\text{d}}$  ein Brechungsindex für die  $\text{D-Linie}$  ( $587,6 \text{ nm}$ ) von Helium und  $n_{\text{c}}$  die Brechungsindizes für die  $\text{F-Linie}$  ( $486,1 \text{ nm}$ ) und  $\text{C-Linie}$  ( $656,3 \text{ nm}$ ) von Wasserstoff sind. Jedoch ist sie in der vorliegenden Anwendung als  $\lambda_{\text{d}}$  definiert, die erhalten wird durch Dividieren von Brechungsindex bei  $248,2 \text{ nm}$  minus 1) durch Dispersion bei  $248,2 \text{ nm}$ .

Abbe-Zahl eines Klares von Quarz:

wird durch Dividieren von 10 mit 1.13 erhalten. Wenn das Quarzglas 13.5 Mol-% Germaniumdioxid enthält, beträgt das Abbe-Zahlenverhältnis von Quarzglas 0.96. Da 13.5 Mol-% Germaniumdioxid enthaltendes Quarzglas  $[VfSiO_4/(Ge-SiO_2)]$  1.12 und für 3.9 Mol-% Germaniumdioxid enthaltendes Quarzglas  $[VfSiO_4/(Ge-SiO_2)]$  1.13 ist, kann das Abbe-Zahlenverhältnis von Quarzglas  $[VfSiO_4/(Ge-SiO_2)]$  bestimmt werden, das Abbe-Zahlenverhältnis 1.13.

Die achromatische Linse wird gebildet durch Kombination einer konkavexen Linse, die aus einem Glas mit einer großen Abb.-Zahl hergestellt ist, und einer konvexen Linse, die aus einem Glas mit einer kleinen Abb.-Zahl hergestellt ist. Infolgedessen wird die achromatische Linse gebildet aus einer konkavexen Linse, die hergestellt ist aus einem hochreinen Quarzglas, das keine Additive enthält, oder einem Fluor enthaltenden, hochreinen Quarzglas und einer konkavken Linse, die aus einem Germanium enthaltenden Quarzglas hergestellt ist.

Quarzglas und einer konkaven Linse, die aus einem Germanium enthaltenden Quarzglas hergestellt ist. Allgemein gilt, je größer das Abbe-Zahlenverhältnis ist, umso besser kann die chromatische Abberration in einem großen Wellenlängenbereich entfernt werden. Folglich ist bevorzugt, daß soviel wie möglich Germaniumdioxid enthalten ist. Jedoch wird, wenn eine zu große Menge an Germaniumdioxid zugesetzt wird, das Problem auftreten, daß das Quarzglas durchlässigkeit wird und die Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen geringer wird. Der Anteil an Germaniumdioxid ist daher vorzugsweise  $\leq 50$  Mol-%. Besonders bevorzugt ist ein Anteil an Germaniumdioxid zwischen 5 bis 14 Mol-%. Innerhalb dieses Bereiches führt das Germaniumdioxid nicht zu einer Verzerrung, die die optische Leistung nicht ungemein verringert wird.

25 Germaniumdioxid zwischen 5 bis 14 MeV, minimal eine Ultraurotabsorption, so daß die Durchlässigkeit für Ultraviolettrstrahlen nicht wesentlich verringert wird. Als nächstes wird das Quarzglas gemäß der zweiten Ausführungsform beschrieben, das Germaniumdioxid und Borax enthalte. Ein Quarzglas mit dem Germaniumdioxid und dem Quarzglas zuersetzt wird, erhöht sich der Brechungsindex und die Dispersion.

Wenn Germaniumdioxid dem Quarzglas zugesetzt wird, vermindert sich der Brechungsindex, während die Dispersion erhöht wird. Wenn z. B. 5 Mol-% Germaniumdioxid zu 10 Mol-% Boroxid Quarzglas zugesetzt wird, steigt seine Brechungsindex für Licht mit der Wellenlänge von 248 nm um 0,4% verglichen mit dem ohne Zusätze, und die Dispersion verhält sich wie Quarzglas mit Germaniumdioxid und Boroxid verglichen zu dem Quarzglas ohne Zusätze ( $A(Ge_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3)$ ) ist 1,12. Das Abbe-Zahlenverhältnis  $[V(Ge_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3) / V(Ge_2O_3 \cdot SiO_2)]$  ist 1,1. Infolgedessen erhält man eine achronotische Linse gebildet werden mit Hilfe einer konvexen Linse, die aus Quarzglas ohne Zinn oder Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas hergestellt ist und einer konkavten Linse, die aus Germaniumdioxid und Boroxid enthaltendes Quarzglas hergestellt ist.

35 Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält, hergestellt ist. Wie zuvor beschrieben, wird mit immer größerer absoluten Werten für das Abbe-Zahlverhältnis die chromatische Abberation umso wirksamer entfernt. Folglich ist der Anteil von Germaniumdioxid so groß, dass möglich zu wählen. Jedoch ist es bei dem Zusatz einer so großen Menge von Germaniumdioxid, circa 40% der Zusatzmenge, eine ausreichende Durchlässigkeit für Extraherentenstrahlung in einem entfernten Ultraviolet-Wellenlängenbereich zu erzielen. Der Anteil an Germaniumdioxid beträgt daher vorzugsweise 1 bis 30 Mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 15 Mol-%. Der Zusatz einer so geringen Menge an Boroxid zusammen mit Germaniumdioxid ergibt eine gleichmäßigeres Quarzglas. Der Zusatz von Boroxid verringert nicht die Durchlässigkeit in einem entfernten ultravioletten Bereich. Der Anteil von Boroxid beträgt vorzugsweise 5 bis 30 Mol-% und besonders bevorzugt bis 14 Mol-%.

36 Wie zuvor wird das Verfahren zum Herstellen von Quarzglas, das Germaniumdioxid allein oder zusammen

45 Als nächstes wird das Verfahren zum Herstellen von Quarzglas, das Germaniumdioxid allein oder zusammen mit Boroxid enthält, beschrieben.

als Boroxid enthalten, beschrieben. Als Ausgangsmaterialien werden Alkoxide von Silicium und Germanium, wie Siliciumtetraethoxide, Germaniumtetraethoxide und ähnliches verwendet. Die Ausgangsmaterialien werden zum Bereitstellen von Boroxid mit Boroxid, das Germanium enthält, umgesetzt. Das Pulver wird in einer Gegenkompresse oder einer isotastischen Kaltpreßung geprägt und dann gesintert, so daß das Quarzglaspulver vollständig oder teilweise in Glasförmung übergeht. Zum Erzeugen von Quarzglas, das geeignet ist wirksam Ultraviolettradiationen mit einer Wellenlänge von  $\leq 300$  nm durchzulassen, muß die Sinteratmosphäre eine Oxidationsatmosphäre sein und vorzugsweise besteht die Atmosphäre aus Helium und Sauerstoff in einem Verhältnis von 1 : 1. Das gesinterte Quarzglas wird frei von Einschlüssen bereitgestellt, die die Sintertemperatur beträgt vorzugsweise 1200 bis 1400°C und die Temperatur und der Druck für die Hochtemperatur- und Hochdruckbehandlung sind vorzugsweise  $\geq 1300^{\circ}\text{C}$  und  $\geq 50$  MPa. Mit diesen Verfahren ist ein großer Glasblock erhältlich, der keine Fäden oder Streifen und Spalten aufweist, die für optische Gläser schlecht wären. Zusätzlich hat das so erhaltene Quarzglas eine hervorragende optische Gleichmäßigkeit.

und  $\geq 50 \text{ MPa}$  beim isostatischen Heißpressen. Mit diesem Verfahren ist ebenfalls ein großer Glasblock herstellbar, der keine Streifen oder Bänder und Spannungen aufweist. Außerdem hat das so erhaltene Quarzglas eine hervorragende optische Gleichmäßigkeit.

Ein weiteres Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der achromatischen Linse für Ultraviolettrahlen, die Germanium enthaltendes Quarzglas oder Germanium und Bor enthaltendes Quarzglas aufweist, in einem optischen System für eine Verkleinerungsprojektionsaurichteteinrichtung eines Excimerlaser-Steppers. Zum Beispiel haben die von einem KrF Excimerlaser erzeugten Laserstrahlen üblicherweise eine Halbwertsbreite von 0,7 nm. Bei den zur Zeit erhältlichen Ausrichtsystemen (stepper), bei denen die Verkleinerungsprojektion durchgeführt wird, unter Verwendung einer optischen Linse, die lediglich aus Quarzglas zusammengesetzt ist, erreicht die Abweichung der Fokuslänge (Brennweite) infolge der chromatischen Aberration einige 10  $\mu\text{m}$ , so daß keine deutliche Abbildung bereitgestellt wird. Ein Weg, die chromatische Aberration zu unterdrücken, wäre die Verringerung der Halbwertsbreite des Laserstrahls, das führt aber zu den oben erläuterten Problemen.

Diese Probleme werden weitestgehend durch Verwendung der erfundungsgemäßen achromatischen Linse gelöst. Da die chromatische Aberration durch eine optische Linse korrigierbar ist, ist es nicht erforderlich, die Halbwertsbreite der Laserstrahlen wesentlich zu verringern. Außerdem kann die aus dem erfundungsgemäßen Quarzglas hergestellte optische Linse wesentlich besser bearbeitet werden als das Fluorid. Da das erfundungsgemäße Quarzglas insbesondere eine größere Härte als Fluorid aufweist, ist es weniger anfällig für Kratzer während des Schleifens und Läppens, so daß für das Schleifen und Läppen der Quarzglaslinse gewöhnliche Schleif- und Läppabtriebmittel für optische Linsen verwendet werden können. Außerdem ist das Schleifen und Läppen der achromatischen Linse gemäß der vorliegenden Erfindung mit sehr hoher Abmessungsgenauigkeit möglich.

Fig. 1 zeigt ein Beispiel der achromatischen Linse, die aus drei einfachen, Linsen zusammengesetzt ist. Wie oben beschrieben, werden Konvexlinsen 1, 3, die aus einem Glas mit einer großen Abbe-Zahl hergestellt sind, und eine Konkavlinse 2, die aus einem Glas mit einer kleinen Abbe-Zahl hergestellt ist, kombiniert. Folglich sind die Konvexlinsen 1, 3 aus hochreinem Quarzglas, das keine Zusätze enthält oder Fluor enthaltendem hochreinem Quarzglas hergestellt und die Konkavlinse 2 ist aus einem Germanium enthaltendem Quarzglas oder einem Germanium und Bor enthaltendem Quarzglas hergestellt. Beide Linsentypen werden kombiniert zum Bilden der achromatischen Linse. Hinsichtlich der Form, Kombination und Anzahl jeder Linse besteht dabei keine Beschränkung.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert, die aber in keiner Weise den Erfindungsgedanken beschränken.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 6

Hochreines Quarzglas wird bereitgestellt durch Ausschneiden eines geeigneten Abschnitts eines nach dem Bernoulli-Verfahren hergestellten Barrens, und das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas wird hergestellt durch Sintern von gegossenem Quarzglaspulver in einer Atmosphäre eines Siliciumtetrafluoridgases bei 1500°C.

Germanium enthaltendes Quarzglas wird hergestellt unter Verwendung von Alkoxiden von Silicium und Germanium, wie Tetraethoxysilane bzw. Germaniumtetraethoxide, und die durch Hydrolyseren der genannten Elemente erhaltene Pulvermischung wird bei 1500°C in einer Heliumatmosphäre gesintert und ferner bei 1000°C 24 Stunden lang geglüht.

Germanium und Bor enthaltendes Quarzglas wird hergestellt unter Verwendung von Alkoxiden von Silicium, Germanium und Bortetraethoxysilane, Germaniumtetraethoxide bzw. Trimethoxybor, die durch Hydrolyseren der genannten Elemente erhaltene Pulvermischung wird bei 1500°C in einer Heliumatmosphäre gesintert und anschließend bei 1000°C 24 Stunden lang geglüht. Folgende Glashölzchen werden mit dem zuvor genannten Verfahren erhalten:

Hochreines Quarzglas (Reinheit  $\geq 99,9\%$ ).

Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas (Fluoranteil 3,9 Mol-%)

Germanium enthaltendes Quarzglas (Germaniumdioxidanteil: 3,9 Mol-%, 4,1 Mol-%, 13,5 Mol-%),

Germanium und Bor enthaltendes Quarzglas (Germaniumdioxidanteil: 4,7 Mol-%, Boroxidanteil 9,7 Mol-%).

Jeder der zuvor genannten Quarzglasblöcke hat einen Durchmesser von 130 mm und eine Dicke von 30 mm. Bei jedem der zuvor genannten Quarzglasblöcke wurde mit Hilfe eines Laserinterferometers die optische Gleichmäßigkeit gemessen. Weiterhin wurde ein Prisma aus jedem der Quarzglasblöcke hergestellt zum Messen des Brechungsindexes in einem Ultraviolettbereich mit Hilfe eines hochgenauen Spektrophotometers. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

35

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 40 08 383 A1

Tabelle I

Vergleichsbeispiel Nr.	Art	Zusatz-Anteil (Mol-%)	optische Gleichmäßigkeit $\Delta n \times 10^{-6}$	Brechungsindex bei 248,2 nm	Dispersion ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	Abbezahl ( $\mu\text{m}$ )
1	Hochreines Quarzglas	—	2,0	1,508551	0,5608	-0,9069
2	Fenthaltendes Quarzglas	3,9	2,8	1,491160	0,5356	-0,9170
3	Ge-enthaltendes Quarzglas	3,9	2,7	1,518098	0,5917	-0,8757
4	Ge-enthaltendes Quarzglas	4,1	2,8	1,526367	0,6367	-0,8267
5	Ge-enthaltendes Quarzglas	13,5	2,9	1,540501	0,6659	-0,8117
6	Ge, B-enthaltendes Quarzglas	$\text{GeO}_2 : 4,7$ $\text{BO}_{1,5} : 9,7$	2,8	1,512670	0,6258	-0,8253

Die optische Gleichmäßigkeit  $\Delta n$  ist kleiner als  $3,0 \times 10^{-6}$  in dem hochreinen Quarzglas, dem Fluor enthaltenden, hochreichen Quarzglas, dem Germanium enthaltendem Quarzglas und dem Germanium und Bor enthaltenden Quarzglas, d. h., sie haben ausreichende optische Eigenschaften für optische Materialien für optische Linsen. Außerdem zeigt sich, daß das Germanium enthaltende Quarzglas mit steigendem Germaniumanteil sowohl einen höheren Brechungsindex als eine größere Dispersion aufweist.

Beispiele 1 bis 7, Vergleichsbeispiel 7

30 Jede Konvexlinse 1,3, die in Fig. 1 gezeigt ist, wird hergestellt unter Verwendung von hochreinem Quarzglas (Reinheit  $\geq 99,99\%$ ) und Fluor enthaltendem, hochreinem Quarzglas (Fluoranteil 3,9 Mol-%), die in der gleichen Weise wie bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellt werden. Eine Konkavlinse 2 wird hergestellt sowohl unter Verwendung von Germaniumdioxid enthaltendem Quarzglas (Germaniumdioxidanteil 4,1 Mol-%, 35 7,0 Mol-%, 13,5 Mol-%) als auch Germaniumdioxid und Boroxid enthaltendem Quarzglas (Germaniumdioxidanteil 4,7 Mol-%, Boroxidanteil 9,7 Mol-%) in gleicher Weise wie bei den Vergleichsbeispielen 3 bis 6. Als nächstes werden die beiden Konvexlinsen 1,3 und die Konkavlinse 2 miteinander kombiniert und eine Dreifachlinse wie in Fig. 1 gezeigt, aufgebaut. Jede Linse wird hergestellt durch Schleifen in die gewünschte Abmessung und Größe unter Verwendung eines Grossschleifisches und Schleifsand und abschließendes Läppen mit Ceriumoxid. Danach wird jede Linse zentriert zum Bestimmen ihrer optischen Achse. Anschließend wird geprüft, ob die Dimensionen jeder Linse innerhalb der Toleranzen liegen.

40 Die zuvor genannten Arbeitsschritte sind die gleichen wie beim Produktionsablauf von gewöhnlichen Linsen, ohne daß komplizierte Schritte wie beim Fluorid notwendig wären. Außerdem hatten die so erhaltenen Linsen keine Kratzer, die manchmal bei Fluoridlinsen auftreten.

Unter Verwendung der mit Hilfe der Konvexlinsen und der Konkavlinse gebildeten achromatischen Linse werden Messungen der chromatischen Abberation in Längsrichtung durchgeführt, die sich einstellen, wenn KrF-Eximerlaserstrahlen mit verschiedenen Halbwertsbreiten von einer Sammellinse gebündelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle II gezeigt. Tabelle II zeigt außerdem als Vergleichsbeispiel die chromatische Abberation einer monochromatischen Linse (Dreifachlinse) die aus drei Linsen zusammengesetzt ist, die alle aus Quarzglas ohne Zusätze hergestellt sind.

50

55

60

65

Tabelle II

Nr.	Linse 1	Linse 1,3	Abbezahl- Vorhältnis $\text{vSiO}_2/\text{vGe} = \text{SiO}_2$	Chromatische Abberation [nm]			
				bei jeder Laserbreite	0,003	0,005	
Beispiel 1	4,1 Mol-% Ge-enthaltendes Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,036	0,302	0,498	0,654	0,996
Beispiel 2	7,0 Mol-% Ge-enthaltendes Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,097	0,232	0,391	0,493	0,671
Beispiel 3	13,5 Mol-% Ge-enthaltendes Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,117	0,209	0,360	0,448	0,583
Beispiel 4	4,1 Mol-% F-enthaltendes Quarzglas	3,9 Mol-% F-enthaltendes Quarzglas	1,047	0,289	0,477	0,623	0,931
Beispiel 5	7,0 Mol-% Ge-enthaltendes Quarzglas	3,9 Mol-% F-enthaltendes Quarzglas	1,109	0,218	0,372	0,465	0,617
Beispiel 6	13,5 Mol-% Ge-enthaltendes Quarzglas	3,9 Mol-% F-enthaltendes Quarzglas	1,130	0,194	0,341	0,420	0,531
Beispiel 7	Ge, B-enthaltendes Quarzglas <sup>1)</sup>	Hochreines Quarzglas	1,111 <sup>2)</sup>	0,1	0,2	0,4	0,6
Vergleichs- beispiel 7	Hochreines Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,000	0,4	0,6	0,8	1,2

Anm.:

- 1)  $\text{GeO}_2$ : 4,7 Mol-%
- 2)  $\text{BO}_3$ : 9,7 Mol-%

<sup>1)</sup>  $\text{SiO}_2/\text{Ge, B} = \text{SiO}_2$

<sup>2)</sup>  $\text{SiO}_2/\text{Ge, B} = \text{SiO}_2$

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

DE 40 08 383 A1

einer achromatischen Linse für Ultravioletstrahlen, die eine hohe Durchlässigkeit für Ultravioletstrahlen mit einer Wellenlänge von  $\leq 300$  nm aufweist, wobei die achromatische Linse gebildet wird durch (A) hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von  $\geq 99.9\%$  oder Fluor enthaltendem hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von  $\geq 99.9\%$  und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält.

8. Excimerlaser-Verkleinerungsprojektions-Ausrichteinrichtung, die ein optisches System aufweist mit einer achromatischen Linse für Ultravioletstrahlen, die eine hohe Durchlässigkeit für Ultravioletstrahlen mit einer Wellenlänge von  $\leq 300$  nm aufweist, wobei die achromatische Linse gebildet wird aus (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von  $\geq 99.9\%$  oder Fluor enthaltendem hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von  $\geq 99.9\%$  und (B) Quarzglas mit Germaniumdioxid und Boroxid.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leersseite -

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer: DE 40 08 383 A1  
Int. Cl. 5 G 02 B 1/00  
Offenlegungstag: 20. September 1990

F I G. I

